

ABSTRACT FOR EP 404941

L2 ANSWER 1 OF 1 WPIX (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 1989-292507 [40] WPIX

DNN N1989-229464 DNC C1989-129648

TI Polymerisable luminescent and radiation-absorbing compsn. - comprises liq. monomer and rare earth salt of halo-lower aliphatic carboxylic acid.

DC A14 A60 A85 E12 G04 L03 V05

IN CHUPAKHINA, R A; DOKIMOV, A P; KUSCH, N P; MAIER, R A;

MOKROUsov, G M;

SKIVKO, G P; SMAGIN, V P

PA (UYTO) UNIV TOMSK

CYC 18

PI WO 8908682 A 19890921 (198940)\* RU

RW: AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE

W: BG FI HU JP US

FI 8905368 A 19891110 (199006)

CN 1037351 A 19891122 (199035)

HU 53131 T 19900928 (199045)

**EP 404941** A 19910102 (199102) <--

R: BE CH DE FR GB IT LI NL SE

JP 02504288 W 19901206 (199104)

EP 404941 A4 19910410 (199516) <--

RU 2034896 C1 19950510 (199602) 8p

ADT EP 404941 A EP 1989-903939 19881226; JP 02504288 W JP 1988-503844

19881226; EP 404941 A4 EP 1989-903939 ; RU 2034896 C1 SU

1988-4386343 19880314

PRAI SU 1988-4386343 19880314

AN 1989-292507 [40] WPIX

AB WO 8908682 A UPAB: 19950412

Polymerisable compsn. for forming luminescent and selectively radiation absorbing materials comprises a liq. monomer contg. at least one rare earth salt of a halogenated lower aliphatic carboxylic acid in a concn. of ( $5 \times 10^3$  power ) M to 1M. Hal is pref. one or more of F, Cl, Br and I and rare earth is Y and/or a lanthanide; a pref. salt is a halo-acetate; the carboxylic acid may have at least one D atom substtld. for an H atom.

USE/ADVANTAGE - As a luminescent material in electronic equip., colour televisions etc. Material provides high luminescent intensity and high photo-stability. (48pp Dwg.No.0/0) (Printed in week 8942)

0/0 (Printed in week 8942)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 404 941 A1

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**  
veröffentlicht nach Art. 158 Abs. 3  
**EPÜ**

(21) Anmeldenummer: 89903939.0

(51) Int. Cl. 5. C08L 33/10, C09K 11/06,  
C08F 2/44, C08F 120/14

(22) Anmelddatum: 26.12.88

(66) Internationale Anmeldenummer:  
PCT/SU88/00276

(67) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
WO 89/08682 (21.09.89 89/23)

(30) Priorität: 14.03.88 SU 4386343

ul. Nakhimova, 15-230  
Tomsk, 634034(SU)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.01.91 Patentblatt 91/01

Erfinder: SKIVKO, Gennady Petrovich  
ul. Kashurnikova, 18-101

(64) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI NL SE

Novosibirsk, 630112(SU)

(71) Anmelder: TOMSKY GOSUDARSTVENNY  
UNIVERSITET IMENI V.V. KUIBYSHEVA  
pr. Lenina 36  
Tomsk, 634010(US)

Erfinder: KUSCH, Nikolai Pavlovich  
ul. D.Davidova, 1-160

(72) Erfänger: MAIER, Robert Alexandrovich  
ul. Kosareva, 8-63  
Tomsk, 634012(SU)  
Erfänger: SMAGIN, Vladimir Petrovich  
ul. F.Lytkina, 10-87  
Tomsk, 634075(SU)  
Erfänger: MOKROUSOV, Gennady Mikhailovich  
pr. Lenina, 63-318  
Tomsk, 634050(SU)  
Erfänger: CHUPAKHINA, Raisa Andreevna

Novosibirsk, 630006(SU)

Erfänger: EVDOKIMOV, Aleksandr Petrovich  
ul. D.Kovalchuk, 7-40

Novosibirsk, 630122(SU)

Erfänger: BATALOV, Aleksandr Petrovich  
Irkutsky trakt, 13-161

Tomsk, 634049(SU)

Erfänger: KOSTESHA, Aleksandr Valentinovich  
ul. Petukhova, 142-37

Novosibirsk, 630119(SU)

(74) Vertreter: von Füner, Alexander, Dr. et al  
Patentanwälte v. Füner, Ebbinghaus, Finck  
Mariahilfplatz 2 & 3; 3  
D-8000 München 90(DE)

**EP 0 404 941 A1**

(54) POLYMERISIERTE ZUSAMMENSETZUNG UM LUMINESZIERENDE UND SELEKTIV  
STRAHLUNGSSORBIERENDE MATERIALIEN ZU ERHALTEN.

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Chemie von  
hochmolekularen Verbindungen.

Mol/Liter betragende Konzentration im Monomer be-  
wirkt.

Die polymerisierbare Mischung zur Herstellung  
von Lumineszenz- und einer Strahlung selektiv absor-  
bierenden Stoffen auf der Basis von flüssigem Mo-  
nomer enthält wenigstens 1 Seltenerdsalz einer halo-  
gensubstituierten niederen aliphatischen Karbonsäu-  
re in einer Menge, welche seine  $5 \times 10^{-5}$  bis 1

Die Erfindung wird zum Beispiel in der Licht-  
technik, Haushaltradioelektronik Verwendung finden.

POLYMERISIERBARE MISCHUNG  
ZUR HERSTELLUNG VON LUMINESZENZ-  
UND EINE STRAHLUNG SELEKTIV ABSORBIERENDEN STOFFEN

Gebiet der Technik

5 Die Erfindung bezieht sich auf die Chemie von hochmolekularen Verbindungen, und insbesondere betrifft die Erfindung eine polymerisierbare Mischung zur Herstellung von Luminiszenz- und eine Strahlung selektiv absorbierenden Stoffen.

10 Stoffe, welche die optische Strahlung durch ihre Filtration oder Luminiszenz umwandeln, lassen sich in der Opto- und Mikroelektronik als Elemente verwenden, welche die Strahlung sichtbar machen oder die kohärente Strahlung verstärken. Diese Stoffe können in der Lichttechnik 15 als lumineszierende Schirme und Überzüge, in der Helio-technik zur Herstellung von Fokussierelementen, in der Haushaltradioelektronik zur Steigerung des Farbkontrastes von Fernsehschirmen, in der Landwirtschaft und Biotechnologie zur Herstellung von Überzügen, die die Ultraviolett-20 komponente des Sonnenlichtes in die Strahlung im Rotbereich transformieren, sowie in anderen Einrichtungen zur Um-wandlung der optischen Strahlung auch zur Verwendung kom-men.

25 Die zur Umwandlung der optischen Strahlung verwendeten Stoffe müssen folgenden Hauptforderungen gerecht werden:

- hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich,
  - breiter Konzentrationsbereich von Aktivatorionen, darunter auch äusserst hohe Konzentrationen,
- 30 - hohe Lichtbeständigkeit, d.h. das Konstanthalten ihrer Funktion beim Betrieb im Verlauf einer längeren Zeit.

Zugrundeliegender Stand der Technik

35 Zur Zeit ist es bekannt, dass als Stoffe, welche die optische Strahlung umwandeln, verschiedene optische Gläser verwendet werden können, die eine hohe Transparenz haben und hohe Lichtbeständigkeit aufweisen. Bei ihrer Aktivie-rung mit Neodym- oder Ytterbiumionen kann man eine aus-

reichend intensive Lumineszenz im nahen Infrarotbereich hervorrufen, aber die intensive Lumineszenz im sichtbaren Bereich ist an Glas sehr schwer zu bewirken. Das Glas besitzt auch eine hohe Dichte, was zu einer grösseren Masse von Glaserzeugnissen führt, wobei die hohe Sprödigkeit von optischen Gläsern die sehr vorsichtige Handhabung derselben erfordert. Die Technologien der Herstellung von Gläsern selbst und Glaserzeugnissen sind sehr arbeits- und energieaufwendig. Die Glasoptik im Abbesche Zahl-Brechungsindex-Diagramm nimmt einen Bereich ein, der den Bereich von polymeren Materialien nicht überdeckt.

Demgemäß werden heute Entwicklungen von polymeren Materialien zu Zwecken der Optik geführt, welche mit Seltenerdmetallen aktiviert werden.

Bekannt sind lumineszierende lanthanoidhaltige Polymere, welche die UV-Strahlung in die Strahlung im sichtbaren Bereich umwandeln. Sie stellen mit lumineszierenden Verbindungen aktivierte Polymere wie Polymethylakrylat oder Polystyrol oder Polymethakrylsäure, ihre Mischpolymerisate, Polyolefine, Polyvinylchlorid und Polykarbonat dar.

Bekannt ist ein Verfahren zur Herstellung von Luminophor durch Polymerisation einer 0,1 bis 10,0%igen Lösung von Europiumbenzoylazetonat (bzw. 0,025 bis 2,5 % Europium) in Methylmethakrylat bei der Lichtinitierung mit der UV-Strahlung. Der hergestellte Polymerluminophor kennzeichnet sich durch den engen Emissionsstrahl in einem Wellenlängenbereich von 580 bis 650 nm und ist zur Entwicklung eines Quantengenerators in einem Wellenlängenbereich von 590 bis 630 nm vorgeschlagen. Das angegebene Polymer weist eine geringe Metallkonzentration und unbedeutende fotolytische Beständigkeit von Chelatchromophoren (SU, A, 160181) auf.

Bekannt ist auch das reiche Sortiment von polymeren Materialien für die Bedeckung der Gewächshäuser auf der Basis von Polyäthylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polykarbonat, aktiviert mit Trialkyl- bzw. Triarylphosphinoxid-, Trialkylphosphat-, Dialkylsulfoxid-, Phenanthro-

- 3 -

lin- oder  $\alpha$ , $\alpha$  -Bipyridyladdukten der  $\beta$ -Diketonate von Europium, Terbium, Samarium, Dysprosium oder Uranyl, sowie von Addukten des Europiumbenzoylbenzoats-nitrats oder -chlorids, welche durch Vermischen von granuliertem  
5 Polymer mit einem lumineszierenden Zusatz in einem Mischer und anschliessende Verarbeitung in einem Extruder zu 0,10 bis 0,15 mm dicke Folie (PCT/SU 83/00041) hergestellt werden. Diese polymeren Materialien besitzen eine geringe Lichtdurchlässigkeit, die 75% bei einer  
10 Foliendicke von 0,10 bis 0,15 mm beträgt. Nur bei sehr niedrigen Konzentrationen des einzuführenden Zusatzes, welche das Polymer als schon praktisch keine Zusätze enthaltend charakterisieren, kommt die Lichtdurchlässigkeit an diese des Reinpolymers heran. Mit der Vergrösserung  
15 der Foliendicke wird sich die Lichtdurchlässigkeit bedeutend verringern.

Die gleiche Anmeldung beschreibt polymere Materialien, hergestellt durch Polymerisation von Methylmethakrylat, Styrol oder ihren Mischungen, welche 0,001 bis 2,0  
20 Massen% oben angegebener Lumineszenzzusätze oder Terbium-anthranylat enthalten. Die herstellbaren Polymere sind ebenfalls gering lichtdurchlässig. Mit der Erhöhung der Zusatzkonzentration auf 2 Massen% verringert sich die Lichtdurchlässigkeit auf 77 bis 78%.

25 Bekannt sind ebenfalls Polymere (Journal of Applied Polymer Science, vol. 25, 1980, Y.Ueba, E.Banks and Y.Okamoto. "Investigation on the Synthesis and Characterisation of Rare Earth-Metall Containing Polymers", P. 2007 bis 2017), bei welchen das Europiumion mit der  
30  $\beta$ -Diketonatgruppe als Fragment der Polymerisationskette verbunden ist. Das  $\beta$ -Diketonatfragment kann dabei zur Polymerisationshauptkette (Polyaryl- $\beta$ -diketon) oder zum Seitenradikal der Polymerisationskette (Poly- $\beta$ -benzoylazetylstyrol) gehören. Bei den angegebenen Polymeren erfolgt die Sättigung des Lumineszenzverhaltens, falls die  
35 Europiumkonzentration 1 Massen% erreicht. Mit höheren Aktivatorkonzentrationen nimmt die Leuchtintensität nicht zu. Bei höheren Konzentrationen ist es auch unmöglich, transparente Folien herzustellen, wodurch die Untersuchun-

- 4 -

gen an Pulvern durchgeführt wurden.

Bekannt ist ferner ein neodymhaltiges lichtdurchlässiges Polymer, welches als Lichtfilter für Farbbildröhren zum Einsatz kommt. Dieses Polymer wird durch thermische Polymerisation einer Lösung hergestellt, die aus Polymer und organischen Karbonsäuren (mit 6 bis 21 Kohlenstoffatomen) und/oder Neodymsalzen derselben besteht. Als Mischpolymerisat lässt sich Alkylmethakrylat (die Zahl von Alkylkohlenstoffatomen liegt zwischen 1 und 4) 5 und/oder Styrol oder Kombination derselben und Akryl- oder Methakrylsäure und/oder Neodymsalz derselben verwenden, wobei der Nd<sup>3+</sup> Gehalt der Mischung 0,3 bis 10 20,0 Massen% (vorzugsweise 0,3 bis 15,0 Massen% (EP, B, 0100519) beträgt.

Das neodymhaltige lichtdurchlässige Polymer weist 15 bei einer Dicke von 3 mm eine unter 85% in der Regel zwischen 80 und 82% liegende Gesamtlichtdurchlässigkeit auf; d.h. die Proben dieses Polymers streuen stark die Strahlung; mit der Erhöhung der Seltenerdionenkonzentration wird die optische Polymerbeschaffenheit heftig verschlechtert. Im Falle einer 11 Massen% Neodym enthaltenden Mischung beträgt z.B. die Gesamtlichtdurchlässigkeit 20 72% bei 2 mm dicker Polymerprobe und schon 61% bei 3 mm dicker Polymerprobe. Für diese Mischung ist ausserdem 25 eine geringe Lumineszenzintensität wegen Aggregation und Löschung bei Obertönen von OH-Bindungen kennzeichnend. So weist für eine Probe, die gemäss EP, B, 0100519 zubereitet ist und das Ion Eu<sup>3+</sup> statt Nd<sup>3+</sup> bei einer Konzentration von 11 Massen% enthält, das herstellbare Polymer eine relative Lumineszenzintensität auf, die 7% beträgt. 30

Zweck der vorliegenden Erfindung ist der, eine polymerisierbare Mischung zur Herstellung von Lumineszenz- und eine Strahlung selektiv absorbierenden Stoffen zu entwickeln, die bei einer scharf ausgeprägten Lumineszenzfähigkeit lichtdurchlässig sind.

Es ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, eine polymerisierbare Mischung zur Herstellung von Lumineszenz- und eine Strahlung selektiv absorbierenden Stoff zu entwickeln, die eine hohe Lichtbeständigkeit besitzen.

- 5 -

### Offenbarung der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch Bildung eines homogenen Systems unter Molmasseverteilung seiner Komponenten eine polymerisierbare Mischung zur Herstellung von Lumineszenz- und eine Strahlung selektiv absorbierenden Stoffen zu entwickeln, die lichtdurchlässig sind und eine scharf ausgeprägte Lumineszenzfähigkeit und hohe Lichtbeständigkeit aufweisen.

Die angegebene Aufgabe wird dadurch gelöst, dass eine polymerisierbare Mischung zur Herstellung von Lumineszenz- und eine Strahlung selektiv absorbierenden Stoffen auf der Basis von flüssigem Monomer, die ein Seltenerdsalz einer Karbonsäure enthält, erfindungsgemäß als Seltenerdsalz einer Karbonsäure wenigstens 1 Seltenerdsalz einer halogensubstituierten niederen aliphatischen Karbonsäure in einer Menge enthält, die seine  $5 \times 10^{-5}$  bis 1 Mol/Liter betragende Konzentration im Monomer bewirkt.

Dank der beanspruchten Erfindung wird die Herstellung eines Polymers sichergestellt, welches die Gesamtlichtdurchlässigkeit von 92% (falls die Selten-erdmetallkonzentration der polymerisierbaren Mischung 15 Massen% beträgt) aufweist. Das durch Polymerisation der erfindungsgemäßen europiumtrifluorazetathaltigen Mischung hergestellte Polymer hat eine relative Lumineszenzintensität, die 74% beträgt, was den Kennwert, erreicht bei der Verwendung des bekannten Stoffes, auf das Zehnfache übersteigt.

Die Lichtbeständigkeit des nach der beanspruchten Erfindung hergestellten Polymers liegt bedeutend höher als die des in der EP, B, 0100519)beschriebenen Polymers. So beobachtet man bei der UV-Bestrahlung des bekannten polymeren Materials mit Hilfe einer Hochdruckquecksilberdampflampe nach 2 Stunden den Abfall der Leuchtdichte des Polymers. Das polymere Material, hergestellt auf der Basis der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Mischung, zeigt den gleichen Abfall der Leuchtdichte nur nach 10 Stunden Bestrahlung.

- 6 -

Der beanspruchten Erfindung gemäss ist es zweckmässig, dass die polymerisierbare Mischung als Seltenerdsalze von halogenierten niederen aliphatischen Karbonsäuren Yttrium-, und/oder Lanthan- und/oder Lanthanoidensalze der fluor- und/oder chlor- und/oder brom- und/oder jodsubstituirten aliphatischen Karbonsäuren enthält, was es möglich macht, Monomerenlösungen mit hoher Konzentration an Seltenerdmetall herzustellen, welche nach einem der bekannten Verfahren unter Bildung des Polymers von hoher Transparenz (Lichtdurchlässigkeit 92%) polymerisiert werden.

10 Falls man Nicht-Perhalogenalkylkarboxylate zur Herstellung von Lumineszenzstoffen verwendet, ist es erfindungsgemäss zweckmässig, dass die polimerisierbare Mischung eine halogenierte niedere aliphatische Karbonsäure enthält, die wenigstens 1 Deuteriumatom hat, das das Wasserstoffatom ersetzt.

15 Zur Herstellung eines Materials, das die grösste Konzentration an Seltenerdmetallionen hat, ist es nach der beanspruchten Erfindung zweckmässig, dass die polymerisierbare Mischung Halogenazetat von Seltenerdmetallen als Salz einer halogenierten niederen aliphatischen Karbonsäure enthält.

20 Zwecks Sensibilisierung der Lumineszenz ist es nach der beanspruchten Erfindung zweckmässig, dass die polymerisierbare Mischung fotoaktive Zusätze und zwar organische Verbindungen mit Sauerstoff- und Wasserstoffheteroatomen zusätzlich enthält.

25 Nach der beanspruchten Erfindung ist es zweckmässig, dass die polymerisierbare Mischung als fotoaktive Zusätze heterozyklische Verbindungen und/oder  $\geq O$ -oder = O-gruppenhaltige Verbindungen enthält.

30 Nach der beanspruchten Erfindung ist es ausserdem zweckmässig, dass die polymerisierbare Mischung als fotoaktive Zusätze organische Verbindungen enthält, die wenigstens 1 Deuteriumatom enthalten, das das Wasserstoffatom ersetzt.

35 Nach der beanspruchten Erfindung ist es zweckmässig, dass die polymerisierbare Mischung fotoaktive Zusätze

- 7 -

in einer Menge enthält, die ihre Konzentration im Monomer, die zwischen  $5 \times 10^{-5}$  bis 2 Mol/Liter liegt, bewirkt.

Um die thermische Polymerisation der erfindungsgemässen Mischung zu ermöglichen, ist es nach der Erfindung zweckmässig, dass sie einen Radikalpolymerisationsanreger enthält.

Um die Aufbewahrung der erfindungsgemässen polymerisierbaren Mischung im Verlauf von einigen Wochen bei Raumtemperatur zu ermöglichen, ist es erfindungsgemäss zweckmässig, dass die Mischung den Polymerisationsanreger in einer Menge von höchstens 0,5%, bezogen auf die Masse der Mischung, enthält.

Nach der beanspruchten Erfindung ist es zweckmässig, dass die polymerisierbare Mischung als Monomer Alkylmethakrylat und/oder Allylmethakrylat und/oder Styrol und/oder ihre deuterierten Derivate enthält, dabei ist es zweckmässig, dass Alkylmethakrylate 1 bis 16 Kohlenstoffatome im Alkylrest haben.

#### Beste Ausführungsform der Erfindung

Weitere Ziele und Vorteile der beanspruchten Erfindung sind aus der nachfolgenden ausführlichen Beschreibung der polymerisierbaren Mischung zur Herstellung von Lumineszenz- und einer Strahlung selektiv absorbierenden Stoffen und den Ausführungsbeispielen für diese Mischung ersichtlich.

Die erfindungsgemässen polymerisierbare Mischung enthält als Grundlage ein flüssiges Monomer. Als flüssiges Monomer kann die Mischung Alkylmethakrylate mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen im Radikal, d.h. Methylmethakrylat, Äthylmethakrylat, Propylmethakrylat und weiter bis Zetyl-methakrylat, sowie Allylmethakrylat, Styrol, Tetraallylest-ter der Benzophenontetrakarbonsäure, Methakryl- und Akrylsäure, höhere  $\alpha$ -Olefine (Hexen<sup>-1</sup>, Okten<sup>-1</sup>) enthalten.

Die Verwendung dieser Reihe von Monomeren macht es möglich, polymere Materialien mit einer breiten Palette der physikalisch-chemischen und physikalisch-mechanischen Eigenschaften herzustellen.

Die Verwendung des Tetraallylesters der Benzophenon-tetrakarbonsäure ist jedoch wegen geringer photolytischer Beständigkeit der hergestellten polymeren Materialien unzweckmäßig. Die der polymerisierbaren Mischung zugesetzten Methakryl- und Akrylsäuren bewirken die Verringerung der Lumineszenzintensität des aus dieser Mischung gewonnenen Materials.  $\alpha$ -Olefinkomponenten setzen die Löslichkeit von Halogenkarboxylaten in der monomeren Mischung herab. Danach ist es zweckmässiger, als flüssiges Monomer zur Herstellung der polymerisierbaren Mischung Alkylmethakrylate, Allylmethakrylate und Styrol zu verwenden.

Durch Verwendung von Allylmethakrylat und Styrol sowohl als Enzelmonomere als auch in Verbindung mit den aufgezählten Alkylmethakrylaten können Materialien, welche das dreidimensionale Netzwerk aufweisen, d.h. vernetzte Materialien, sowie Materialien hergestellt werden, die die verschiedenen Positionen im Brechungsindex - Abbesche Zahl -Diagramm einnehmen.

Die Verwendung von teilweise oder völlig deuterierten Monomeren, d.h. Monomeren, bei denen 1 oder mehrere Wasserstoffatome gegen Deuteriumatome ersetzt sind, führt zu einer gewissen Erhöhung der Lumineszenzeigenschaften und Verbesserung der Lichtdurchlässigkeit von Materialien im nahen IR-Spektralbereich.

Als Monomer ist Methylmethakrylat oder sind Mischungen auf seiner Basis in Verbindung mit anderen Monomeren vorteilhaft zu verwenden, weil dieses Monomer kommerziell zugänglich ist, nach verschiedenen Verfahren leicht polymerisiert wird, die bei der Polymerisation von Methylmethakrylat verlaufenden Prozesse gut untersucht sind und die hergestellten Polymere eine hohe Lichtdurchlässigkeit aufweisen.

Als zweite Komponente enthält die erfindungsgemäße polymerisierbare Mischung wenigstens 1 Seltenerdsalz einer halogensubstituierten niederen aliphatischen Karbonsäure.

Wir haben gefunden, dass es bei der Verwendung gerade von Halogenkarboxylaten der Seltenerdmetalle, d.h. von

Seltenerdsalzen der halogenierten niederen aliphatischen Karbonsäuren gelingt, Monomerenlösungen mit hoher Konzentration an Seltenerdmetall herzustellen, welche nach einem der bekannten Verfahren unter Bildung des 5 Polymers von hoher Transparenz (Lichtdurchlässigkeit 92%) bei hohen Gehalten an Seltenerdmetallionen leicht zu polymerisieren sind.

Als Halogenkarboxylate von Seltenerdmetallen lassen sich diese von Yttrium und/oder Lanthan und/oder Zer, 10 und/oder Praseodym und/oder Neodym und/oder Samarium und/oder Europium und/oder Gadolinium und/oder Terbium und/oder Dysprosium und/oder Holmium und/oder Erbium und/oder Thulium und/oder Ytterbium und/oder Lutetium einsetzen. Die Verwendung einiger Einzelsalze von 15 den aufgezählten wie Halogenkarboxylate von Samarium, Europium, Terbium, Neodym, Erbium, Holmium, Thulium und Terbium macht es möglich, lichtdurchlässige im sichtbaren und nahen IR-Spektralbereich lumineszierende Polymere herzustellen. Durch Einmischen des zweiten Salzes wie Lanthan- 20 und/oder Yttrium- und/oder Lutetium- und/oder Gadolinium- salz wird die Lumineszenz wegen Abschwächung der konzentrationsbedingten Löschung sensibilisiert. Die Einführung von Terbiumsalz als zweites Salz in die europium- 25 salzhaltige Mischungen ruft die Sensibilisierung der Lumineszenz durch intermolekulare Anregungsenergie- übertragung hervor.

Die Verwendung solcher Salze wir Zer-, Praseodym-, Neodym-, Holmium-, Erbiumsalze ermöglicht die Herstellung von Polymeren, welche fähig sind, die bestimmten 30 Spektralbereiche im UV- und sichtbaren Spektralgebiet selektiv zu absorbieren. Durch gleichzeitige Einführung von zwei und mehr Salzen von den aufgezählten kann man Lichtfilter erzeugen, die einige Spektralbereiche absorbierten.

Das erhöhte Lösevermögen weisen Seltenerdsalze sowohl der niederen als auch höheren Halogenkarbonsäuren auf, aber nur Halogenkarboxylate der niederen Karbonsäuren gestatten, hohe Konzentrationen von Seltenerdmetallen 35 zu erreichen. Mit höherer Zahl von Kohlenstoffatomen

- 10 -

im Alkylrest nimmt die maximale Grenze des homogenen Eindringens des Seltenerdmetallions ab. Der praktische Sinn hat die Verwendung von Halogenkarboxylaten, welche von Halogenazetaten und/oder Halogenpropionaten und/oder Halogenbutyren und/oder Halogenvaleraten, d.h. aus einer Reihe der Salze von Halogenkarbonsäuren gewählt werden, bei den der Alkylrest 1 bis 4 Kohlenstoffatome hat. Vorteilhaft sind Halogenazetate von Seltenerdmetallen zu verwenden, welche die maximale Konzentration von Seltenerdmetallionen zu erzielen ermöglichen, und unter Halogenazetaten sind Trifluorazetate von Seltenerdmetallen am vorteilhaftesten. Falls Nicht-Trifluorazetate zur Verwendung kommen, sind völlig halogensubstituierte Karboxylate Perhalogenkarboxylate vor-  
teilhaft einzusetzen.

Falls Nicht-Perhalogenalkylkarboxylate zur Herstellung von lumineszierenden Polymeren eingesetzt werden, sind solche Karboxylate vorteilhaft zu verwenden, bei denen die Wasserstoffatome im Alkylrest gegen Deuteriumatome ersetzt sind, was zum Herabsetzen der Lumineszenzlösung und der Absorption bei Obertönen in den herstellbaren Materialien führt.

Die Ausnutzung der Halogenkarboxylate von Seltenerdmetallen in Mengen, die ihre Konzentration von  $5 \times 10^{-5}$  bis 1 Mol/Liter (oder  $6 \times 10^{16}$  bis  $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) im polymerisierbaren Monomer bewirken, begünstigt die Funktionsfähigkeit der technischen Lösung bei der Erfüllung der beliebigen der gestellten Aufgabe. Die Zugabe von Halogenkarboxylaten in einer Menge, welche die zum Erreichen ihrer Konzentration von 1 Mol/Liter erforderliche Menge übersteigt, ruft die Verringerung der Gesamtlichtdurchlässigkeit durch Verlaufen der Prozesse der Lichtstreuung hervor, welche mit dem Systemverlust an Homogenität verbunden ist. Die Zugabe von Halogenkarboxylaten in einer Menge, welche kleiner als die zum Erreichen ihrer Konzentration von  $5 \times 10^{-5}$  Mol/Liter in der Mischung erforderliche Menge ist, führt zum Verschwinden der positiven Wirkung, die mit der Äusserung der Lumineszenzeigenschaften verbunden ist.

- 11 -

Um Lichtfiltermaterialien zu schaffen, sind karboxylatreiche polymerisierbare Mischungen zu verwenden. Die positive Wirkung wird dabei im Falle einer kleineren Lichtfilterdicke erreicht, was es möglich macht, die Verschlechterung des Auflösungsvermögens wegen Doppelbrechung zu vermeiden. Die Verwendung von niedrigkonzentrierten Mischungen bei grossen Dicken der Absorptionschicht ist jedoch ebenso wirkungsvoll, besonders dann, wenn das hohe Auflösungsvermögen nicht erforderlich ist.

aber die Konstruktionseigenschaften konstantzuhalten sind.

Bei der Herstellung von polymeren Luminophoren ist die Konzentration der Karboxylate von Seltenerdmetallen für jeden konkreten Anwendungsfall auszuwählen. Falls faserige Folienmaterialien oder dünne Tafelmaterialien zu schaffen sind, wird dabei die Konzentration von Karboxylaten nah der angegebenen Obergrenze gegeben; falls massive Luminophore (Blöcke) gefordert werden, so wird die Konzentration von Karboxylaten weit von der angegebenen Obergrenze gegeben.

Von uns ist festgestellt, dass die Zugabe einiger organischer Verbindungen photoaktiver Zusätze zur polymerisierbaren Mischung die Sensibilisierung der Lumineszenz, besonders bei mittels Europium-, Terbium- und Neodymkarboxylate aktivierten Polymeren bewirkt.

Als photoaktive Zusätze wurden von uns untersucht: stickstoffhaltige heterozyklische Verbindungen  $\alpha,\alpha$ -Bipyridyl;  $\beta,\beta$ -Bipyridyl;  $\gamma,\gamma$ -Bipyridyl;  $\alpha,\beta$ -Bipyridyl;  $\alpha,\gamma$ -Bipyridyl; Pyridin;  $\alpha$ -Pikolin; 3,5-Lutidin; Chinolin; 8-Methylchinolin; 6,8-Dimethylchinolin; 4-Chlorchinolin; Pyrimidin; Phthalazin; Phenanthrolin; Carbonylverbindungen 9,10-Phenanthrenchinon; Dimethylformamid; Dimethylazetamid; S- und P-Alkyloxide Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Triphenylphosphinoxid; Phosphorsäureester Trikresyl- und Tributylphosphate; N-Alkylamidphosphorsäureester Hexamethylphosphatatriamid; schwefelhaltiger Heterozyklus Thiophen; schwefel- und stickstoffhaltige Verbindung Thioharnstoff; zyklische Äther Dioxan, Tetrahydrofuran; linear einfache Äther Diäthyläther, Dibutyläther; Phenole Phenol, Brenzkatechin, Pyrogallol, Resorzin;

- 12 -

Alkohole Allylalkohol, Benzylalkohol; Metallchromindikatoren Eriochromschwarz T, Xylenolorange, Arsenazo III.

Es ist festgestellt, dass die Sensibilisierung der Lumineszenz bei der Verwendung von Karbonylverbindungen, Äthern, stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen, S- und P-Alkyloxiden und Säureestern, aufgezählten Metallchromindikatoren Eriochromschwarz T, Xylenolorange, Arsenazo-III auftritt. Bei Phenolen, Alkoholen, schwefelhaltigen heterozyklischen Verbindungen und schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen wird die Sensibilisierung nicht nachgewiesen. Die durchgeföhrten Untersuchungen haben gestattet, den Kreis von organischen Verbindungen auf heterozyklische Verbindungen und  $>O$  oder = O gruppenhaltige Verbindungen zu beschränken und zum Beispiel Phenanthrolin für Europium und Terbium, Xylenolorange für Neodym zu benutzen.

Bei der Verwendung organischer Verbindungen als photoaktive Zusätze wird das beste Ergebnis dann erreicht, wenn die Wasserstoffatome in diesen Verbindungen gegen Deuteriumatome substituiert sind.

Die Konzentration des photoaktiven Zusatzes hängt vom molekularen Absorptionskoeffizienten desselben ab. Je höher der molekulare Absorptionskoeffizient ist, desto geriner ist im allgemeinen die erforderliche Konzentration. Der molekulare Absorptionskoeffizient hängt jedoch nicht nur von der Natur des photoaktiven Zusatzes selbst, sondern auch vom Charakter seiner Bindung an Karboxylat des Seltenerdmetalls ab. Im Zusammenhang damit ist die optimale Konzentration von Fall zu Fall individuell auszuwählen. Unsere Untersuchungen haben ergeben, dass die photoaktiven Zusätze in einem Konzentrationsbereich von  $5 \times 10^{-5}$  bis 2,0 Mol/Liter ihren voraussichtlichen Effekt zeigen.

Die hergestellte polymerisierbare Mischung lässt sich nach einem der bekannten Verfahren und zwar durch  $\gamma$ -, Licht- und thermische Initiierung polymerisieren. Wir haben gefunden, dass bei der  $\gamma$ -Polymerisation gefärbte Polymere hergestellt werden, dass bei der Lichtpolymerisation der Prozess sehr langsam (langsamer als

- 13 -

bei Reinmonomer) verläuft. Als besonders technologierecht erwies sich die thermische Polymerisation in Gegenwart eines Initiators. Als Polymerisationsanreger können Azodiisobuttersäuredinitril, Benzoylperoxid, Wasserstoffperoxid, Peroxymonoessigsäure und Pertrifluoresssigsäure dienen. Azodiisobuttersäuredinitril bildet jedoch mit Seltenerdkarboxylaten unlösliche ausfallende Verbindungen. Solche Peroxyverbindungen wie Wasserstoffperoxid und Peressigsäuren lösen die Polymerisation schon an der Kälte aus, liefern jedoch der polymerisierbaren Mischung Hydroxygruppen, was sich auf den Lumineszenzeigenschaften der hergestellten Polymere ungünstig auswirkt. Von diesem Standpunkt aus ist Benzoylperoxid vorteilhaft zu verwenden, welches die Polymerisation beim Erhitzen der Mischungen auf eine zwischen 70 und 90°C liegende Temperatur bewirkt. Bei Raumtemperatur kann dabei die Mischung eine ausreichend lange Zeit (wochenlang) aufbewahrt werden.

Nach der beanspruchten Erfindung ist der genannte Polymerisationsanreger in der oben beschriebenen polymerisierbaren Mischung in einer Menge von höchstens 0,5%, bezogen auf die Masse dieser Mischung, enthalten.

Zum besseren Verstehen der vorliegenden Erfindung werden folgende Beispiele für ihre konkrete Ausführung angeführt.

#### Beispiel 1

In 8 ml vorgereinigtem Methylmethakrylat löst man 0,049 g ( $1 \times 10^{-4}$  Mol) Europium(III)-trifluorazetat  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ , 0,0016 g ( $1 \times 10^{-5}$  Mol)  $\alpha, \alpha$ -Bipyridyl auf. Durch Zugabe von Methylmethakrylat bringt man das Volumen der Lösung auf 10 ml auf und setzt 0,05 g Benzoylperoxid zu. Die hergestellte polymerisierbare Mischung hat folgende Konzentrationen von: Halogenkarboxylat  $1 \times 10^{-2}$  Mol/Liter, photoaktivem Zusatz  $\alpha, \alpha$ -Bipyridyl  $1 \times 10^{-3}$  Mol/Liter, Initiator Benzoylperoxid 0,5 Masse%.

Die polymerisierbare Mischung wird filtriert und in einem Thermostat bei einer Temperatur von 70°C innerhalb von 10 Stunden polymerisiert. Der hergestellte transparente polymere Block, dessen Dicke 2 mm beträgt,

- 14 -

weist eine mit einem Spektralphotometer gegenüber Luft  
 gemessene Lichtdurchlässigkeit von 92% bei einer  
 Schichtdicke von 2 mm auf. Was die Lichtbeständigkeit  
 anbetrifft, so ist die Änderung der Lumineszenzeigen-  
 schaften bei der Lichtbestrahlung des Polymers mit Hil-  
 fe einer Hochdruckquecksilberdampflampe bei einer Lei-  
 stung von 250 W innerhalb von 2 Stunden nicht nach-  
 gewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach  
 5 10 Stunden Bestrahlung auf. Die Lumineszenzintensität bei  
 10  $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$ , gemessen mit Hilfe einer Spektral- und  
 Rechenanlage, die aus Gittermonochromator ( $1200 \text{ mm}^{-1}$ ),  
 Anregungsblock mit Deuterium-Lampe und Interferenz-  
 filtern ( $\Delta \lambda \frac{1}{2} = 10 \text{ nm}$ ) und Registriereinheit mit Photo-  
 vervielfachern und Mikrorechnern besteht, beträgt 5% des  
 15 Maximalwertes.

#### Beispiel 2

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml  
 Methylmethakrylatlösung 0,640 g Europiumtrifluorazetat  
 $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ , 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter  
 20 Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in  
 Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren  
 Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodi-  
 ken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.  
 25 Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%,  
 die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von  
 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall  
 der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des  
 polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lu-  
 30 mineszenzintensität bei  $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$  beträgt 18% des  
 Maximalwertes.

#### Beispiel 3

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml  
 Methylmethakrylatlösung 1,225 g Europiumtrifluorazetat  
 35  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ , 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter  
 Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in  
 Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren  
 Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodi-

- 15 -

ken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der 5 zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 26% des Maximalwertes.

Beispiel 4

10 Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,960 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

15 Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der 20 zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 46% des Maximalwertes.

Beispiel 5

25 Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 2,450 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

30 Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der 35 zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 54% des

- 16 -

Maximalwertes.

Beispiel 6

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml  
Methylmethakrylatlösung 3,185 g Europiumtrifluor-  
azetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält,  
wird unter Bedingungen, hergestellt und polymerisiert, die  
den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren  
Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Metho-  
diken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen  
ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt da-  
bei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften inner-  
halb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache  
Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des  
polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lu-  
mineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 64% des  
Maximalwertes.

Beispiel 7

Eine polymerisierbare Mischung, die in 10 ml  
Methylmethakrylatlösung 3,920 g Europiumtrifluoraze-  
tat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält,  
wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die  
den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren  
Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Metho-  
diken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen äh-  
neln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei  
92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb  
von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Ab-  
fall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des po-  
lymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumi-  
neszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 82% des  
Maximalwertes.

Beispiel 8

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml  
Methylmethakrylatlösung 4,210 g Europiumtrifluorazetat  
( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird  
unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den  
in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

- 17 -

Die Prüfung des hergestellten transpraenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$  beträgt 95% des Maximalwertes.

Beispiel 9

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 5,145 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$  beträgt 100% des Maximalwertes.

Beispiel 10

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 4,160 g Europiumtrichlorazetat ( $\text{Eu}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren

- 18 -

Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$  beträgt 60% des Maximalwertes.

**Beispiel 11**

5 Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 5,120 g Europiumtrichlorazetat ( $\text{Eu}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

10 Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden 15 auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$  beträgt 77% des Maximalwertes.

**Beispiel 12**

20 Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 5,760 g Europiumtrichlorazetat ( $\text{Eu}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

25 Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden 30 auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$  beträgt 84% des Maximalwertes.

**Beispiel 13**

35 Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 4,080 g Neodymtrifluorazetat

- 19 -

(NdCF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen.

Das hergestellte Polymer weist eine schwache Lumineszenz bei  $\lambda_{\text{max}} = 1,06 \mu\text{m}$  auf und absorbiert selektiv die Strahlung bei  $\lambda_{\text{max}} = 785, 740, 575, 525 \text{ nm}$ .

#### Beispiel 14

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 3,750 g Terbiumtrifluorazetat (Tb(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Das hergestellte Polymer weist eine intensive Lumineszenz bei  $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$  auf.

#### Beispiel 15

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,560 g Neodymmethakrylat (Nd(CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>(COO)<sub>3</sub>), 0,500 g Methakrylsäure (CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)COOH) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks

- 20 -

beträgt dabei 81%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 5 Stunden auf. Die Lumineszenz des hergestellten Polymers bei  $\lambda_{\max} = 1,06 \mu\text{m}$  ist nicht nachgewiesen. Das 5 Polymer absorbiert selektiv die Strahlung bei  $\lambda_{\max} = 785, 740, 575, 525 \text{ nm}$ .

## Beispiel 16

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 3,100 g Neodymmethakrylat 10 ( $\text{Nd}(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_3$ ), 0,500 g Methakrylsäure ( $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den 15 Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 61%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 2 Stunden auf. Die Lumineszenz des hergestellten 20 Polymers bei  $\lambda_{\max} = 1,06 \mu\text{m}$  ist nicht nachgewiesen. Das Polymer absorbiert selektiv die Strahlung bei  $\lambda_{\max} = 785, 740, 575, 525$ .

## Beispiel 17

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,530 g Europiummethakrylat 25 ( $\text{Eu}(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_3$ ), 0,500 g Methakrylsäure ( $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 30 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 35 80%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 5 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 0,5% des Maximalwertes.

## Beispiel 18

## Beispiel 18

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 2,970 g Europiummethakrylat ( $\text{Eu}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_3$ ), 0,500 g Methakrylsäure ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 62%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 2 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613$  nm beträgt 7% des Maximalwertes.

## Beispiel 19

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 3,580 g Europiumtrifluoracetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613$  nm beträgt 74% des Maximalwertes.

## Beispiel 20

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 3,725 g Europiumtrifluoracetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,0012 g  $\alpha,\alpha'$ -Bipyridyl ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

- 22 -

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$  beträgt 100% des Maximalwertes.

## Beispiel 21

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,275 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,0012 g  $\alpha,\alpha$ -Bipyridyl ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$  beträgt 31% des Maximalwertes.

## Beispiel 22

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,275 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung

- 23 -

des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden nicht auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613$  nm beträgt 21% des Maximalwertes bei der Anregung mit ultravioletter Strahlung bei  $\lambda_{\max} = 395$  nm.

## 5      Beispiel 23

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 Methylmethakrylatlösung 1,080 g Europiummethakrylat ( $\text{Eu}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_3$ ), 0,500 g Methakrylsäure ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ), 0,400 g  $\alpha,\alpha$ -Bipyridyl ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ) und 10 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 70%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 5 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei 20  $\lambda_{\max} = 713$  nm beträgt 45% des Maximalwertes.

## Beispiel 24

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,960 g Europiumtrifluorazetet( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,002 g  $N,N$ -Bipyridyl ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ) und 25 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt, und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 30 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613$  nm beträgt 55% des Maximalwertes.

## Beispiel 25

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml

- 24 -

Methylmethakrylatlösung 1,960 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,0017 g Chinolin ( $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 50% des Maximalwertes.

#### Beispiel 26

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,960 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,002 g 8-Methylchinolin ( $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 51% des Maximalwertes.

#### Beispiel 27

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,960 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,0022 g 4-Chlorchinolin ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCl}$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

- 25 -

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 50% des Maximalwertes.

#### Beispiel 28

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,960 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,0021 g 6,8-Dimethylchinolin ( $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 52% des Maximalwertes.

#### Beispiel 29

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,960 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,0024 g Orthophenanthrolin ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften inner-

- 26 -

halb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 65% des Maximalwertes.

5   Maximalwertes.

Beispiel 30

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,960 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,001 g Pyrimidin ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ ) und 0,05 g 10 Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den 15 Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der 20 Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 50% des Maximalwertes.

Beispiel 31

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml 25 Methylmethakrylatlösung 1,960 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,002 g Pyridin ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

30   Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der 35 Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 48% des Maximalwertes.

- 27 -

## Beispiel 32

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,960 nm Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,0024 g Phthalazin ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den 10 Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung 15 des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 48% des Maximalwertes.

## Beispiel 33

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 2,560 g Europiumtrichlorazetat ( $\text{Eu}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ ), 0,0024 g Orthophenanthrolin ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

25 Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähnen. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb 30 von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 65% des Maximalwertes.

## Beispiel 34

35 Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 2,560 g Neodymtrichlorazetat ( $\text{Nd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ ), 0,0013 g  $\alpha,\alpha$ -Bipyridyl ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen

- 28 -

hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den 5 Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. 10 Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613$  nm beträgt 54% des Maximalwertes.

### Beispiel 35

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml 15 Methylmethakrylatlösung 2,030 g Neodymtrifluorazetat ( $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,05 g Xylenolorange und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

20 Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Das hergestellte Polymer weist eine schwache 25 Lumineszenz bei  $\lambda_{\max} = 1,06 \mu\text{m}$  auf und absorbiert selektiv die Strahlung bei  $\lambda_{\max} = 785, 740, 575, 525$  nm.

### Beispiel 36

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml 30 Methylmethakrylatlösung 5,020 g Neodymtrifluorazetat ( $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,067 g Xylenolorange und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

35 Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 90%. Das hergestellte Polymer weist eine schwache Lumineszenz bei  $\lambda_{\max} = 1,06 \mu\text{m}$  auf und absorbiert selektiv die Strahlung bei  $\lambda_{\max} = 785, 740, 575, 525$  nm.

- 29 -

## Beispiel 37

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,250 g Terbiumtrifluorazetat ( $Tb(CF_3COO)_3$ ), 0,0014 g Orthophenanthrolin ( $C_{12}H_8N_2$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Das hergestellte Polymer weist eine intensive Lumineszenz bei  $\lambda_{max} = 540$  nm auf.

## Beispiel 38

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,615 g Terbiumtrichlorazetat ( $Tb(CCl_3COO)_3$ ), 0,0023 g  $\alpha$ -Pikolin ( $C_6H_7N$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Das hergestellte Polymer weist eine intensive Lumineszenz bei  $\lambda_{max} = 540$  nm auf.

## Beispiel 39

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,520 g Ytterbiumtrichlorazetat ( $Yb(CCl_3COO)_3$ ), 0,0011 g  $\alpha,\alpha$ -Bipyridyl ( $C_{10}H_8N_2$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen her-

- 30 -  
gestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Das hergestellte Polymer weist eine schwache Lumineszenz bei  $\lambda_{\max} = 0,97 \text{ nm}$  auf und absorbiert selektiv die Strahlung bei  $\lambda_{\max} = 0,97 \text{ nm}$ .

#### Beispiel 40

15 Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,340 g Praseodymtrifluorazetat ( $\text{Pr}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,0013 g Orthophenanthrolin und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

20 Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Das hergestellte Polymer weist eine schwache Lumineszenz bei  $\lambda_{\max} = 450 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\max} = 630 \text{ nm}$ , absorbiert selektiv die Strahlung bei  $\lambda_{\max} = 445, 470, 630 \text{ nm}$ .

#### Beispiel 41

25 Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,320 g Samariumtrifluorazetat ( $\text{Sm}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,004 g 8-Methylochinolin ( $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

30 Die Prüfung des hergestellten transparenten poly-

- 31 -

meren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Das hergestellte Polymer weist eine schwache Lumineszenz bei  $\lambda_{\text{max}} = 550$  und  
 5  $\lambda_{\text{max}} = 680 \text{ nm}$  auf.

Beispiel 42  
 Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,250 g Terbiumtrifluorazetat ( $\text{Tb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,004 g 4-Chlorchinolin ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCl}$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.  
 15

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Das hergestellte Polymer weist eine Lumineszenz bei  $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$  auf.  
 20  
 25

Beispiel 43  
 Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,006 g Dysprosiumtrifluorazetat ( $\text{Dy}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,0002 g Pyridin ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) und 0,5 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.  
 20

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, Das hergestellte Polymer weist eine  
 35

- 32 -

schwache Lumineszenz bei  $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$  auf.

#### Beispiel 44

5 Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,065 g Terbiumtrifluorazat ( $\text{Tb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,0203 g  $\alpha,\alpha$ -Bipyridyl ( $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

10 Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Das hergestellte Polymer weist eine scharf ausgeprägte Lumineszenz bei  $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$  auf.

#### Beispiel 45

20 Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 2,310 g Ytterbiumtrichlorazetat ( $\text{Yb}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ ), 0,009 g Chinolin ( $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

25 Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Das hergestellte Polymer weist eine schwache Lumineszenz bei  $\lambda_{\text{max}} = 0,970 \text{ nm}$  auf.

#### Beispiel 46

30 Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,0003 g Dysprosiumtrifluorazat ( $\text{Dy}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,00015 g  $\beta$ -Methylchinolin ( $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

- 33 -

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Das hergestellte Polymer weist eine sehr schwache Lumineszenz bei  $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$  auf.

Beispiel 47

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 3,185 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,0034 g  $\alpha,\alpha$ -Bipyridyl ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln und unter Einwirkung der Strahlung einer Hochdruckquecksilberdampflampe polymerisiert.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Das hergestellte Polymer weist eine sehrf ausgeprägte Lumineszenz bei  $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$  auf.

Beispiel 48

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 5,020 g Neodymtrifluorazetat ( $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,0054 g  $\alpha,\alpha$ -Bipyridyl ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln, und unter Einwirkung der Strahlung einer Hochdruckquecksilberdampflampe polymerisiert.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, Das hergestellte Polymer weist eine schwache Lumineszenz bei  $\lambda_{\text{max}} = 1,06 \mu\text{m}$  auf und absorbiert selektiv die Strahlung bei  $\lambda_{\text{max}} = 785, 740, 575, 525 \text{ nm}$ .

Beispiel 49

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 3,185 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,0034 g  $\alpha,\alpha$ -Bipyridyl ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ) ent-

- 34 -

hält, wird unter Bedingungen hergestellt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln, und unter Bestrahlung mit  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlen polymerisiert.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 6 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 76% des Maximalwertes.

#### Beispiel 50

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 5,020 g Neodymtrifluorazetat ( $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,0054 g  $\alpha,\alpha$ -Bipyridyl ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ) enthält, wird unter Bedingungen hergestellt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln, und unter Bestrahlung mit  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlen polymerisiert.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 90%. Das hergestellte Polymer weist eine schwache Lumineszenz bei  $\lambda_{\max} = 1,06 \mu\text{m}$  auf und absorbiert selektiv die Strahlung bei  $\lambda_{\max} = 785, 740, 575, 525 \text{ nm}$ .

#### Beispiel 51

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,275 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,004 g Erichromschwarz T und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln, hergestellt und polymerisiert.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrah-

- 35 -

lung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$  beträgt 20% des Maximalwertes.

Beispiel 52

5 Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,275 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,0067 g Arsenazo-III und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

10 Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$  beträgt 22% des Maximalwertes.

20 Beispiel 53

25 Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,135 g Europiumtribromazetat und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

30 Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 4 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$  beträgt 6% des Maximalwertes.

35 Beispiel 54

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,096 g Europiumtrichlorazetat ( $\text{Eu}(\text{CJ}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den

- 36 -

in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 2 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$  beträgt 2% des Maximalwertes.

10       Beispiel 55

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,034 g Europiumpenttafluoropropionat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

15       Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$  beträgt 4% des Maximalwertes.

25       Beispiel 56

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,160 g Europiumhexafluorbutyrat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

30       Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden

- 37 -

auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 5% des Maximalwertes.

Beispiel 57

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,190 g Europiumperfluorvalerat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 614 \text{ nm}$  beträgt 4% des Maximalwertes.

Beispiel 58

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,125 g Europiumperfluorisovalerat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 2% des Maximalwertes.

Beispiel 59

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,145 g 2,2,2,-Trifluor-1,1-dichlorpropionat von Europium ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und

- 38 -

polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 4 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 2% des Maximalwertes.

10 Beispiel 60

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,128 g Europiumtrifluoraxetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,019 g N,N-Dimethylformamid ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 4 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 10% der Maximalwertes.

25 Beispiel 61

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,128 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,020 g Dimethylsulfoxid ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 4 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei

- 39 -

$\lambda_{\max}$  = 613 nm beträgt 10% des Maximalwertes.

Beispiel 62

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml  
 5 Methylmethakrylatlösung 0,128 g Europiumtrifluorazetat  
 $(\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,190 g Tetrahydrofuran ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) und  
 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen  
 hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1  
 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten poly-  
 10 meren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach  
 den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 ange-  
 gebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks  
 beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigen-  
 schaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen.  
 15 Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der  
 Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von  
 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  
 $\lambda_{\max}$  = 613 nm beträgt 8% des Maximalwertes.

Beispiel 63

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml  
 20 Methylmethakrylatlösung 0,128 g Europiumtrifluoraze-  
 tat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,220 g Dioxan ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ) und 0,05 g  
 Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen herge-  
 stellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angege-  
 benen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten poly-  
 25 meren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den  
 Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angege-  
 benen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt  
 dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften inner-  
 halb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache  
 30 Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des  
 polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden. Die Lumines-  
 zenzintensität bei  $\lambda_{\max}$  = 613 nm beträgt 8% des Maxi-  
 malwertes.

35 Beispiel 64

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml  
 Methylmethakrylatlösung 0,128 g Europiumtrifluoraze-  
 tat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,190 g Diäthyläther ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ) und

- 40 -

0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften des innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 8% des Maximalwertes.

**Beispiel 65**

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,128 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,330 g Dibutyläther ( $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 8% des Maximalwertes.

**Beispiel 66**

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,128 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,220 g N,N-Dimethylazetamid ( $\text{C}_3\text{H}_9\text{ON}$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den

- 41 -

Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 5 4 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 10% des Maximalwertes.

## Beispiel 67

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Äthylmethakrylatlösung 0,320 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den 15 Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Durchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung 20 des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 9% des Maximalwertes.

## Beispiel 68

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml 25 Butyilmethakrylatlösung 0,160 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel angegebenen ähneln. 30 Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 90%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall 35 der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 3% des Maximalwertes.

- 42 -

## Beispiel 69

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Hexylmethakrylatlösung 0,160 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf.

Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 5% des Maximalwertes.

## Beispiel 70

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Dezylmethakrylatlösung 0,160 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 5% des Maximalwertes.

## Beispiel 71

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Zetylmethakrylatlösung 0,160 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten poly-

- 43 -

- meren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 5% des Maximalwertes.
- 5

## Beispiel 72

- Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml  
 10 Allylmethakrylatlösung 0,160 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

- Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 8 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 6% des Maximalwertes.
- 15

## Beispiel 73

- Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml  
 25 Styrollösung 0,080 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

- Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 8 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 3% des Maximalwertes.
- 30
- 35

- 44 -

## Beispiel 74

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylat-Styrol-Lösung (1:1 Masseverhältnis) 0,160 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 8 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 8% des Maximalwertes.

## Beispiel 75

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylat der Zetymethakrylsäure (1:1 Masseverhältnis) 0,320 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 10% des Maximalwertes.

## Beispiel 76

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylat der Allylmethakrylsäure (1:1 Masseverhältnis) 0,320 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ )

- 45 -

und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\text{max}}=613 \text{ nm}$  beträgt 10% des Maximalwertes.

Beispiel 77

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Styrol-Methakrylat-Lösung (1:1 Masseverhältnis) 0,160 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\text{max}}=613 \text{ nm}$  beträgt 7% des Maximalwertes.

Beispiel 78

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,650 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,060 g Terbiumtrifluorazetat ( $\text{Tb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angege-

- 46 -

benen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte des polymeren Blocks tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$  beträgt 22% des Maximalwertes.

## Beispiel 79

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml. 10 Methylmethakrylatlösung 0,00025 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 0,027 g Orthophenanthrolin ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

15 Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. 20 Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$  beträgt 0,1% des Maximalwertes.

## Beispiel 80

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml. 25 Methylmethakrylatlösung 0,128 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 330 g N,N-Dimethylformamid ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen 30 hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 6 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$  beträgt 8% des Maximalwertes.

- 47 -

## Beispiel 81

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylat-8-D-Lösung 1,960 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält,  
 5 wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert,  
 die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks  
 10 beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$   
 15 beträgt 50% des Maximalwertes.

## Beispiel 82

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,760 g Europiumdifluor-1D-  
 20 azetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_2\text{DCOO})_3$ ) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält,  
 wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt  
 25 dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt  
 30 50% des Maximalwertes.

## Beispiel 83

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,128 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ), 1,450 g N,N-Dimethylformamid-7D und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

- 48 -

Die Prüfung den hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks 5 beträgt dabei 92%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 6 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 10% des Maximalwertes.

Beispiel 84

10 Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,049 g Europiumtrifluorazetat ( $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ) und 0,05 g Azodiisobuttersäuredinitril enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

15 Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 88%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks 20 innerhalb von 6 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei  $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$  beträgt 8% des Maximalwertes.

Industrielle Anwendbarkeit

Die vorliegende Erfindung wird in der Opto- und 25 Mikroelektronik bei der Herstellung von Elementen, welche die Strahlung sichtbar machen oder die kohärente Strahlung verstärken, Verwendung finden. Die Erfindung lässt sich auch in der Heliotechnik bei der Herstellung von Fokussierelementen, in der Haushaltradioelektronik 30 zur Steigerung des Farbkontrastes von Fernsehschirmen, in der Landwirtschaft und Biotechnologie zur Fertigung von Überzügen, welche die Ultraviolettkomponente des Sonnenlichtes in die Strahlung im Rotbereich transformieren, verwenden.

- 49 -

PATENTANSPRÜCHE :

1. Polymerisierbare Mischung zur Herstellung von Lumineszenz- und eine Strahlung selektiv absorbierenden Stoffen auf der Basis von flüssigem Monomer, welche ein Seltenerdsalz einer Karbonsäure enthält, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Seltenerdsalz der Karbonsäure wenigstens 1 Seltenerdsalz einer halogenierten niederen aliphatischen Karbonsäure in einer Menge enthält, die seine  $5 \times 10^{-5}$  bis 1 Mol/Liter betragende Konzentration im Monomer bewirkt.
2. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Seltenerdsalze von halogensubstituierten niederen aliphatischen Karbonsäuren Yttrium- und/oder Lanthan- und/oder Lanthanoidensalze der fluor- und/oder chlor- und/oder brom- und/oder jodsubstituierten aliphatischen Karbonsäuren enthält.
3. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als halogensubstituierte niedere aliphatische Karbonsäure eine Säure enthält, die wenigstens 1 Deuteriumatom hat, das das Wasserstoffatom ersetzt.
4. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Seltenerdsalze einer halogensubstituierten niederen aliphatischen Karbonsäure Seltenerdhalogenzetate enthält.
5. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie fotoaktive Zusätze und zwar organische Verbindungen mit Sauerstoff- und Stickstoffheteroatomen zusätzlich enthält.
6. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als fotoaktive Zusätze heterozyklische Verbindungen und/oder >O- oder = O -gruppenhaltige Verbindungen enthält.
7. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als fotoaktive Zusätze organisch Verbindungen mit wenigstens 1 Deuteriumatom enthält, das das Wasserstoffatom substituiert.

- 50 -

8. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie fotoaktive Zusätze in einer Menge enthält, die ihre Konzentration im Monomer bewirkt, die  $5 \times 10^{-5}$  bis 2 Mol/Liter beträgt.

5 9. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Radikalpolymerisationsanreger zusätzlich enthält.

10. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Radikalpolymerisationsanreger Feroxyanreger enthält.

11. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie den Polymerisationsanreger in einer Menge von höchstens 0,5%, bezogen auf die Masse der Mischung gemäß Anspruch 1 bis 15 8, enthält.

12. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 1 oder 5 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Monomer Alkylmethakrylat und/oder Allylmethakrylat und/oder Styrol und/oder deuterierte Derivate derselben 20 enthält.

13. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie Alkylmethakrylate mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen im Alkylrest enthält.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/SU 88/00276

## I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) \*

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.4 C 08 L 33/10, C 09 K 11/06, C 08 F 2/44, 120/14

## II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ?

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl.4	C 08 F 2/44, 120/14, C 08 L 33/10, C 09 K 11/00, 11/06, 11/08
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *	

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT\*

Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	EP,BI, 0100519 (KYOWA GAS CHEMICAL INDUSTRY CO.LTD) 7 January 1988 see page 7-14 (cited in the description) & JP,A, 59-217705 , 7 December 1984 US,A; 4504616 , 12 March 1985 ---	1
A	US,A, 4629582(TOKYO SHIBAURA DENKI KABUSHIKI KAISHA) 16 December 1986 & GB,BI, 2112800, 27 March 1985 DE,C2, 3248809 , 22 May 1986 JP,A , 57-207676 , 20 December 1982 WO,AI, 82/04438, 23 December 1982 ---	1,2
A	US,A, 4689277 (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD et al) 25 August 1987 see pages 9-14 & EP,AI, 184201, 11 June 1986 JP,A, 62-63900, 20 March 1987 ---	1,2
A	US,A, 4024069(RCA CORPORATION) 17 May 1977 see page 4 ---	1,2 .../...

\* Special categories of cited documents: 10

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATE

Date of the Actual Completion of the International Search

23 May 1989 (23.05.89)

Date of Mailing of this International Search Report

12 June 1989 (12.06.89)

International Searching Authority

European Patent Office

SL

Signature of Authorized Officer